

30 maja 1932 r.

Cozd 31/40

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 15932.

Kl. 12 p 1.

Ernst Koenigs
(Wrocław, Niemcy)
i Heinz Greiner
(Canth, Niemcy).

Sposób otrzymywania pochodnych pirydyny.

Patent dodatkowy do patentu Nr 15210.

Zgłoszono 29 kwietnia 1931 r.

Udzielono 14 marca 1932 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 4 grudnia 1946 r.

Patent Nr 15210 dotyczy sposobu otrzymywania pochodnych pirydyny. Sposób ten polega na tem, że pirydynę przeprowadza się działaniem chlorku tionylu w dwuchlorek 4-pirydylo-pirydyniowy i ten ewentualnie przekształca działaniem środków alkalicznych w 4-aminopirydynę.

Przy dalszem opracowywaniu stwierdzono, że dwuchlorek 4-pirydylo-pirydyniowy jest nie tylko odpowiednim materiałem wyjściowym do otrzymywania 4-aminopirydyny, lecz daje się również przeprowadzić działaniem zawierających hydroksyl

substancyj w inne podstawione w położeniu 4 pirydyny.

Działając, na przykład, na dwuchlorek 4-pirydylo-pirydyniowy w temperaturze wyższej wodą, otrzymuje się z dobrą wydajnością γ -oksypirydynę. Alkoksy-, aralkoksy- względnie aryloksy-pirydyny otrzymuje się, działając na dwuchlorek 4-pirydylo-pirydyniowy odpowiednimi alkoholami, aryloalkoholami lub fenolami, ewentualnie w obecności środków wiążących kwasy.

Przykład I. 200 g surowego dwuchlorku

4-pirydylo-pirydyniowego rozpuszcza się w 300 cm³ wody, roztwór przesącza i ogrzewa na kąpieli wodnej w ciągu jednej godziny z 10 g węgla zwierzęcego. Roztwór odsącza się jeszcze w stanie gorącym i ogrzewa w ciągu 8 godzin do 150°C w autoklawie z nadmiarem węglanu sodowego, poczem zadaje ponownie 10 g węgla zwierzęcego i odparowuje do konsystencji gąszczu. Gąszcz ten po ochłodzeniu wyciąga się kilkakrotnie alkoholem absolutnym, połączone wyciągi alkoholowe odparowuje się dokładnie w próżni, ponownie rozpuszcza w alkoholu, znowu odparowuje do sucha, wyciąga alkoholem, odsącza od chlorku sodowego i węglanu sodowego i odparowuje, a wreszcie ogrzewa w ciągu około godziny w temperaturze około 150°C. Pozostałość w celu dalszego oczyszczenia korzystnie jest poddać destylacji. 4-oksypirydyna destyluje pod ciśnieniem 1 mm w temperaturze 175 — 180°C jako bezbarwny olej, który wkrótce krzepnie na kryształach o punkcie topliwości 148°C.

Przykład II. Do roztworu 30 g oczyszczonego dwuchlorku 4-pirydylopirydyniowego w 500 cm³ alkoholu amyłowego wkrapla się, ogrzewając stopniowo, roztwór 10 g sodu w alkoholu amyłowym. Po 4 godzinach mieszaninę reakcyjną zadaje się wodą, zakwasza, odpędza alkohol amyłowy z parą wodną, a pozostałość alkalizuje i destyluje z parą wodną. Destylat zadaje się znaczną ilością węglanu potasowego, wyciąga eterem i z roztworu eterowego odpędza eter. Pozostałość daje eter amyłowy 7-oksypirydyny o punkcie wrzenia 240 — 243°C. Jego pikrynian topi się w temperaturze 129 — 130°C.

Przykład III. 10 g dwuchlorku 4-pirydylopirydyniowego ogrzewa się z 6 g wysuszonego dokładnie fenolanu sodowego i

25 g fenolu w ciągu godziny na wrzącej kąpieli wodnej. Powstałą ciemnobrunatną ciecz gotuje się w ciągu 5 godzin na ogniu pod chłodnicą zwrotną, poczem zawartość kolby rozpuszcza się w wodzie, zadaje nieco rozcieńczonym kwasem siarkowym i nadmiar fenolu oddestylowuje z parą wodną. Następnie alkalizuje się i ponownie destyluje z parą wodną, przyczem przechodzi olej, który przy dłuższem staniu krzepnie. Jest to eter fenyłowy 4-oksypirydyny.

Przykład IV. 10 g dwuchlorku 4-pirydylo-pirydyniowego, 6,6 g *p*-krezolanu potasowego i 20 g *p*-krezolu przygotowuje się, jak opisano w przykładzie I. Olej przechodzący z parą wodną z roztworu alkalicznego rozpuszcza się w eterze i po wysuszeniu destyluje. Otrzymuje się eter *p*-krezylowy 4-oksypirydyny o punkcie wrzenia 288 — 290°C; jego pikrynian tworzy żółte blaszki o punkcie topliwości 179 — 180°C, a jego chlorek tworzy bezbarwne igły o punkcie topliwości 199°C.

W sposób podobny otrzymuje się eter *o*-krezylowy o punkcie wrzenia 276—280°C (pikrynian przedstawia blaszki o punkcie topliwości 173°C) i eter *m*-krezylowy o punkcie wrzenia 284 — 288°C (pikrynian posiada punkt topliwości 186°C).

Zastrzeżenie patentowe.

Odmiana sposobu otrzymywania pochodnych pirydyny według patentu Nr 15210, znamienna tem, że dwuchlorek 4-pirydylo-pirydyniowy poddaje się działaniu zawierających hydroksyl substancyj.

Ernst Koenigs.
Heinz Greiner.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.